



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

중금속 오염토양 구연산 침출시
과산화수소의 영향

The Effect of Hydrogen Peroxide on the Citric Acid
Leaching of Heavy Metal from Soil



2014년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

정 경 배

본 논문을 정경배의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 임종세 (인)

위원 유경근 (인)

위원 윤지호 (인)

2013년 12월 24일

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vi
제 1 장 서론	1
1.1. 연구배경	1
1.2. 중금속 오염토양의 특성	4
제 2 장 이론적 배경	7
2.1. 중금속 오염토양 정화 기술	7
2.1.1. 토양세척법	7
2.1.2. 구연산침출	12
제 3 장 실험방법	18
3.1. 중금속 농도 측정 및 연속추출실험	18
3.2. 구연산 침출실험	22
3.2.1. 구연산의 pH에 따른 침출	22
3.2.2. 과산화수소첨가의 따른 침출	22
제 4 장 실험결과	26
4.1. 오염토양 내 중금속 농도 및 형태 분석 결과	26
4.2. pH에 따른 중금속 침출율	29
4.3. 과산화수소의 첨가에 따른 침출율	35

제 5 장 결 론 41

감사의 글 43

참고문헌 45



List of Tables

Table 1 토양오염 우려기준 및 대책기준	6
Table 2 토양오염 우려기준 및 대책기준 지역	6
Table 3 오염물질별 토양세척법의 처리효과	11
Table 4 Pb의 결합형태 별 Log K	12
Table 5 연속추출법에 사용된 단계별 시약	20
Table 6 연속추출법 실험과정	21
Table 7 구연산나트륨의 함량에 따른 용액 pH	23



List of Figures

Fig. 1 Soil washing diagram	9
Fig. 2 Diagram of soil column and apparatus	10
Fig. 3 Effect of citrate the concentration of solubility Pb in pH	17
Fig. 4 Shaking water bath	23
Fig. 5 Citric acid leaching flow chart	25
Fig. 6 The metal concentration of contaminated soil Site A, B, and C	27
Fig. 7 Chemical forms of metal in the contaminated soil with site A, B and C	28
Fig. 8 pH variation with ratio of sodium citrate in the citrate solution site A	29
Fig. 9 pH variation with ratio of sodium citrate in the citrate solution site B	30
Fig. 10 pH variation with ratio of sodium citrate in the citrate solution site C	30
Fig. 11 The leaching efficiency of Site A copper with citrate solution	32
Fig. 12 The leaching efficiency of Site A lead with citrate solution	32
Fig. 13 The leaching efficiency of Site A zinc with citrate solution	33
Fig. 14 The leaching efficiency of Site B lead with citrate solution	33
Fig. 15 The leaching efficiency of Site C zinc with citrate solution	34
Fig. 16 Metal leaching concentration by citrate solution with hydrogen peroxide	35
Fig. 17 pH variation with hydrogen peroxide in the citrate solution leaching; site A	36
Fig. 18 Pb leaching concentration by citrate solution with hydrogen peroxide	38
Fig. 19 pH variation with hydrogen peroxide in the citrate solution leaching; site B	38
Fig. 20 Zinc leaching concentration by citrate solution with hydrogen peroxide	40
Fig. 21 pH variation with hydrogen peroxide in the citrate solution leaching; site C	40

The Effect of Hydrogen Peroxide on the Citric Acid Leaching of Heavy Metal from Soil

Jung, Kyungbae

Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University



Abstract

The remediation of soil contaminated with heavy metal such as solidification/stabilization has been conducted to prevent migrating heavy metals. Korea soil cleanup standard was revised in 2009, and aqua regia is being used for leaching of heavy metal instead of 0.1N hydrochloric acid. The removal method of heavy metal from contaminated site such as soil washing is a better option than preventing heavy metal migration such as solidification/stabilization. Physical treatment has been found to be also effective and economical remediation method, but it is not available for fine particle size with under 75 μ m. The fine size of particle has large specific area so the removal efficiency by soil washing method could be expected to be better than coarse grain.

This study is aimed to investigate the removal of heavy metals from contaminated soil using soil washing. Three kinds of samples were

collected from different contaminated soil area. These sites have been contaminated with heavy metals such as lead, copper and zinc. Firstly, sequential extraction method was conducted to determine chemical or mineralogical forms of heavy metals, and then citrate leaching efficiency was examined along with initial pH. In case of site A and B the summation of amounts bound to exchangeable, carbonate and Fe-Mn oxide metal fraction over 90%, and high leaching efficiency was observed above 85% in both site A and B, whereas site C shows low leaching efficiency with 40%, because site C 70% of contaminated metals existed as sulphide and residual metal fraction. The result suggests that leaching efficiency could be increased by dissolution of sulphide and residual fraction. Therefore, further leaching tests were performed in citrate solution with hydrogen peroxide addition. While leaching efficiency of lead in site B has been increased 98% by adding 0.013mol hydrogen peroxide, in site C zinc leaching efficiency showed 70% even with 0.13mol hydrogen peroxide addition.

KEY WORDS: Contaminate soil; heavy metal; citric acid; soil washing;

제 1 장 서 론

1.1. 연구배경

토양환경보전법의 제정으로 중금속 오염 토양의 위험성에 대한 인식이 확대되고 있으며 방지대책과 정화기술에 관하여 국민적인 관심을 가지게 되었다. 중금속 등의 유해 금속은 토양 내 분해되어 없어지지 않으므로 많은 지역에서 발생된 중금속이 광범위하게 보다 낮은 농도로 확산되고 있다. 토양오염으로 인한 피해는 농작물이나 지하수 등을 통하여 간접적으로 나타나며 피해가 서서히 나타나기 때문에 토양오염 문제는 상대적으로 소홀히 다루어져 왔다(이상환 등, 2008; 권오범 1997). 중금속 토양 오염의 원인은 금속광산으로부터의 폐수, 공장폐수, 도시하수, 군 사격장 등 다양하다(오종민 등, 1997). 그 간 사격장 주변 토양오염과 관련하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 이준호와 박갑성(2010)의 연구에서는 국내 사격장 18지역을 대상으로 Pb, Cd, Cu, Zn의 오염도를 조사하였으며 국방부(2003)에 의하면 육군, 해군 공군 사격장 9개 지역을 대상으로 Cd, Cu, Pb, Zn, Cr 오염도를 조사한 결과 지역에 따라 편차는 있지만 Pb의 경우 높은 오염도를 보인 지역에서 102.14mg/kg에서 14081.15mg/kg까지 농도 변화가 큰 것으로 나타났으며 Cd의 경우에는 최대 45.65mg/kg, Cu 584.90mg/kg, Zn 73.85mg/kg으로 납에 의한 오염이 심각한 것으로 나타났다. 처리방식은 포 사격장과 개인화기 사격장으로, 그리고 사격장의 규모와 용도에 따라 달라진다고 보고하고 있으며 특히 불발탄 및 탄피에 의한 납 오염이 심각한 것으로 나타나 대책이 필요한 실정이다.

중금속 오염토양의 정화는 토양 내에 잔존시키는 대신 이동성을 낮추어 오염 확산을 방지하는 방법과 중금속을 토양 내에서 완전히 제거하는 방식이 있다. 고정화/안정화방법은 토양 내 중금속의 이동성을 최소화시키는 방법이며 이

처리법은 토양오염 처리 방법 중 간단하고 다양하게 적용할 수 있는 장점이 있어 현실적으로 적용성이 높아 현재 많이 사용되고 있다. 이 방법은 오염토양에 시멘트, 석회, 슬래그 등의 고형화제를 첨가하여 오염물질의 이동성을 저감시키며 오염물질을 쉽게 처리하는 것 뿐 아니라 오염물질 표면의 노출을 감소시켜 용해를 막는다. 하지만 완전히 중금속을 제거하는 방식이 아니기 때문에 시간이 지남에 따라 지속적인 모니터링이 필요한 점은 단점으로 지적되고 있다 (Andrés et al., 1998). 2009년 환경부는 0.1N 염산 용액을 이용한 용출법에서 왕수를 이용한 전량 침출법으로 중금속 토양오염공정시험법을 개정하였다. 따라서 토양으로부터 오염물질을 완전히 분리하는 방식인 비중선별, 부유선별과 같은 물리적 처리법이나 토양세척법은 매우 유용한 방식으로 이용될 수 있다(이홍균 등, 2009).

지금까지 연구자들에 의하여 토양 내 중금속을 완전히 제거하는 방식으로 중금속 오염토양의 물리적 처리에 관한 연구가 진행되어 왔다. Dermont et al.(2010)은 KAX(potassium amyl xanthate)를 이용한 부유선별 실험에서 금속 회수율은 42-52%, 오염토의 부피는 80%이상 감소되었다고 보고하고 있다. 또한 Vanthuynne et al.(2003)은 KEX (potassium ethyl xanthate)를 이용한 부유선별 실험에서 Zn, Pb, Cd, Cu, Fe의 회수율은 pH가 높아질수록 증가하는 경향이 있다고 보고하고 있다. 물리적 처리법은 토양 내 중금속을 분리해낼 수 있는 장점이 있지만, 스케일이 크고 미립자에서는 처리가 어렵다는 단점이 있다 (Yao. et al., 2012). 하지만 미립자에서는 비표면적의 증가로 침출이 용이한 장점이 있다. 이에 따라 세척액을 이용하여 중금속 입자를 씻어내는 방식인 토양세척법은 미립의 토양을 처리하는데 큰 효율을 보일 것으로 생각된다. 토양세척법은 적절한 세척제를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 중금속을 용출시켜 제거하는 방식이다. 세척제의 종류가 다양한 만큼 광범위한 중금속 오염물질을 제거할 수 있는 장점이 있다. 이인화 등(2010)은 세척액으로 HCl을 사용하여 96.23%의 추출효율을 보인다고 보고하였다. 이상환 등(2008)은 HCl을 이용한 세척에서 85%의 중금속 제거율을 보인다고 보고하고 있다. 세척액으로 무기산을 사용하면 중금속의 용출 능력은 높게 나타나지만(이상환 등, 2008) 처리한 토양이 산성화 되는 2차적인 문제점이 발생하게 된다. 따라서 비교적 친환경적

인 유기산에 의한 세척이 많이 연구되고 있다. 대표적인 유기산으로는 구연산과 Ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)가 있다. 그 중 EDTA는 대표적인 킬레이트 형성 유기산으로 많은 연구가 진행되었으며(Pociecha and Lestan, 2010), 구연산 역시 친환경적인 유기산으로 다양한 연구가 진행되어 왔다. 이인화 등(2010)은 세척액으로 구연산과 Na-EDTA를 사용하여 중금속 추출효율을 비교하였다. 추출 효율은 구연산 77.13%과 Na-EDTA 88.09%으로 나타났다. 이상환 등(2008)은 구연산 65%과 Na-EDTA 48%의 결과를 보였으며, Riyad and Edward(1999)의 연구에서는 Na-EDTA금속 추출율이 금속의 종류에 따라 최소 14.2%에서 최대 100%까지 제거 되었다고 보고하고 있으며, Palma and Mecozzi(2007)은 구연산을 이용한 중금속 제거 실험을 실시하였다. 0.1M 구연산을 이용한 침출에서 중금속의 제거율은 Zn, Fe, Cu 원소별로 각각 60%, 20%, 20%로 나타났다. 이인화 등(2010), Palma and Mecozzi(2007), 이상환 등(2008) 연구에 따르면 구연산을 이용한 세척에서 중금속 제거율은 구연산의 농도와 중금속의 종류에 따라 달라지며 토양 내 중금속의 제거율도 HCl에 비해 다소 낮게 나타났다.

토양세척법의 효율에 영향을 미치는 인자들은 세척액의 종류, 중금속의 토양과의 결합형태가 중요한 인자들로 알려져 있다. 특히 토양 내 중금속 결합형태는 추출용매와 금속의 반응성에도 많은 영향을 미치게 된다. 따라서 토양세척법에서 토양 내 금속의 결합형태를 확인하는 것은 토양복원에 있어서 매우 중요한 과정이라 할 수 있다(이인화, 2010). 본 연구에서는 토양세척법 적용 시 처리 후 토양의 산성화를 방지하기 위하여 무기산에 비하여 비교적 친환경적인 유기산인 구연산을 사용하였으며, 구연산의 pH에 따른 금속 추출율을 구하고 그 결과를 열역학적으로 분석하였다. 그리고 위에서 언급한 연구들에 따르면에 의한 금속세척효율은 연구 내용과 사용 시료에 따라 각기 다른 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 환경기준을 만족시키기 위하여 산화제 첨가 실험을 추가로 실시하여 중금속을 침출 제거하여 오염토양을 정화하는 연구를 진행하였다.

1.2. 중금속 오염토양의 특성

토양오염은 인간의 활동에 의하여 만들어진 물질이 토양에 스며들어 성분이 변화되어 토양이 환경에 산업이나 농업 인간생활에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 정의 할 수 있다. 토양의 오염원인 물질은 크게 유기물, 무기염류, 중금속류가 있다. 유기물은 시간이 흐름에 따라 토양 내 존재하는 미생물에 의해 분해되고, 무기염류의 경우는 식물에 흡수, 용탈 유실되어 감소되는 특징이 있다. 반면 Cd, Cu, Zn, Pb As 등 중금속에 의한 오염은 인위적으로 제거하지 않는 한 반 영구적으로 토양 내에 잔존하는 특징이 있다. 따라서 중금속 오염토양은 인위적으로 제거하거나 이동성을 낮추어 오염 확산을 방지해야 한다. 중금속은 농작물의 성장을 저해하고, 지하수를 오염시켜 인간 생활에 유해한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 유해 중금속이란 비중이 4이상인 금속원소 중 구리, 비소, 납, 수은, 카드뮴, 6가크롬, 아연 등을 말한다. 이러한 중금속들이 사람 인체에 축적되면 심각한 질병을 야기 할 수 있다. 중금속 토양에 의한 오염의 대표적인 사례는 1955년 일본에서 Cd에 의하여 발생한 이따이이따이병이 있다. 이 병은 뼈가 물러지며 조금만 움직이는 것으로도 골절이 일어나는 특징이 있다. 또한 1956년 일본의 구마모토현 미나마타시에서 메탈수은이 포함된 조개 및 어류를 먹은 주민들에게 집단적으로 발생하면서 큰 문제가 되었다. 이 미나마타병의 원인은 인근 화학공장에서 방류한 수은에 의하여 발생하였고, 이러한 수은 중독의 현상으로는 주로 신경계에 치명적인 영향을 미친다.

중금속에 의한 토양오염은 다양한 경로를 통하여 발생한다. 폐기물 매립에 의한 유기물, 중금속등의 오염이 있으며, 광업활동이 중단된 후, 폐 광산에서의 적치장이나 갭내수의 유출에 의한 중금속 오염이 있다. 또한 우리나라의 남, 북 분단이라는 정치적 특성상 군부대가 많다. 군부대에서 실시하는 사격훈련에 의하여 사격장 주변 중금속 오염 토양이 심각한 상황이다. 군 사격장의 종류도 소총, 포탄 등 다양한데, 이처럼 사격장의 용도에 따라 오염 물질이 달라지는 특징도 가지고 있다. 소총 사격장은 주로 아연과 구리에 의한 오염이 많고 포탄 사격장의 경우 납과 구리에 의한 오염이 심각하다. 군 사격장 이외에도 민간 레저시설 사격장 부근에서도 납에 의한 오염이 심각한 것으로 나타났다. 이

처럼 중금속 오염의 특징은 오염원에 따라 오염 형태가 달라진다. 따라서 각기 경우에 따라 효율적인 선별 공정이 매우 필수적이다.

Table 1은 우리나라 토양오염 우려기준 및 대책기준을 보여주고 있다. 우리나라에서는 토양오염을 크게 토양오염 우려기준과 대책기준으로 나누고 있다. 토양오염 우려기준은 토양 내 중금속이 경계해야 할 수준을 나타내고 있으며, 토양오염 대책기준은 토양 내 중금속을 제거하거나 오염 확산을 방지하기 위한 대책이 마련되어야 한다는 기준이다. 우리나라 중금속 오염으로 기준하고 있는 물질과 오염기준치를 나타내고 있다. 본 연구에서 주로 대상이 되는 구리, 납, 아연을 살펴보면 가장 까다로운 토양오염우려기준 1지역 기준치를 살펴보면 각각 150, 200, 300mg/kg의 수치를 보여주고 있다. Table 2는 각각 기준에 해당하는 기준지역을 보여준다. 1지역은 주로 전, 답, 과수원 등 사람이 주거하는 지역을 말한다. 2지역은 공공시설에 관한 기준이며, 3지역은 공장, 주차장, 군 사격장, 철도 등 산업에 관한 주로 산업시설에 관한 기준치를 말한다. 지금까지 우리나라에서는 중금속의 이동성을 감소시키는 고형화/안정화 법이 많이 사용되어 왔다. 중금속을 토양 내에서 완전히 제거하는 방식인 토양세척법 및 물리적 처리법은 사후 관리가 필요하지 않으며 중금속을 완전히 제거해 낼 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 앞으로는 근본적 처리 방식인 토양세척법 및 물리적 처리법이 지속적으로 사용될 것으로 생각된다.

Table 1 토양오염 우려기준 및 대책기준

(단위: mg/kg)

물질	토양오염우려기준			토양오염대책기준		
	1지역	2지역	3지역	1지역	2지역	3지역
카드뮴	4	10	60	12	30	180
구리	150	500	2,000	450	1,500	6,000
비소	25	50	200	75	150	600
수은	4	10	20	12	30	60
납	200	400	700	600	1,200	2,100
6가크롬	5	15	40	15	45	120
아연	300	600	2,000	900	1,800	5,000

Table 2 토양오염 우려기준 및 대책기준 지역

지역	기준
1지역	전, 답, 과수원, 목장용지, 광천지, 대, 학교용지, 구거, 양어장, 공원, 사적지, 묘지인 지역, 어린이 놀이시설 부지
2지역	임야, 염전, 대, 창고용지, 하천, 유지, 수도용지, 체육용지, 유원지, 종교용지 및 잡종지
3지역	공장용지, 주차장, 주유소용지, 도로, 철도용지, 제방, 잡종지, 국방, 군사시설부지



제 2 장 이론적 배경

2.1. 중금속 오염토양 정화 기술

2.1.1. 토양세척법

토양세척법은 물리·화학적 오염토양 정화 기술 중 하나로 1980년대 유럽에서 개발되어 현재 미국, 캐나다에서 중금속이나 유류계 오염물질 처리 등에 널리 사용하고 있는 기술이다(권현호 등, 2007). 토양세척에 사용되는 세척제는 오염물질을 토양으로부터 분리, 용해시키는 역할을 하는 물질로 계면의 자유에너지를 낮추고 계면의 성질을 현격히 변화시켜 물에 용해성이 적은 물질을 용해시키는 중요한 역할을 한다. 또한 이렇게 분리된 폐액은 농축, 처분하거나 재래식 폐수처리방법으로 처리하며, 중금속을 다시 회수할 수도 있다(환경부, 2002). 이 방법은 오염물질을 제거하기 위하여 세척액과 기계적 마찰력을 이용하여 미세토양과 액상으로 분리시켜 오염토양의 부피를 감소시킨다. 오염토양의 중금속 정화에 사용되는 세척액은 오염원과 토양의 특성에 따라 계면활성제, 착염물질, 과산화수소 등과 같은 산화환원제를 사용한다(권현호 등, 2007).

토양세척의 기본 원리는 다음 2가지 가정에 근거를 두고 있다. 첫째는 오염물질이 입자가 작은 토양에 많이 분포되어 있어 이것만을 분리하여 부피를 감소시킨 후 처리할 수 있다. 토양의 부피를 감소시킬 수 있기 때문에 빠른 시간 안에 처리해야 할 경우 유용하게 사용 될 수 있다. 둘째는 토양입자와 화학적으로 결합되지 않은 오염물질이 물리적인 방법으로 쉽게 토양과 분리할 수 있다는 것이다(환경부, 2002). 토양세척법은 아래와 같은 장점이 있다(ITRC, 1997).

- 토양세척법은 유기오염, 무기오염을 모두 같은 공정으로 처리 할 수 있다.

- 영구적으로 오염물질을 처리할 수 있는 공정이다.
- 대부분의 토양세척기술은 넓은 범위의 오염물질을 처리 할 수 있다.

Fig. 1은 대략적인 토양세척법의 공정을 보여주고 있다. 오염물질은 토양세척 공정에서 세척액과 반응하여 처리된 토양과 처리 후 남은 세척액으로 분리된다. 처리된 토양은 다시 재사용되며 세척액 역시 추가 처리를 통하여 재사용된다. 토양세척공정의 설비는 파쇄기, 크기 선별기, 분리장치, 혼합 및 추출 장치, 세척액 처리장치, 미세 토양의 2차 처리 장치 등으로 구성되어 있다(환경부, 2002). 우선 파쇄기는 입자가 큰 토양을 분쇄하는 장치로 크기가 2~5cm보다 큰 토양이 오염되어 있어 세척이 필요한 경우 토양취급과 세척효율을 높이기 위하여 사용한다. 선별기는 토양 중에서 세척처리가 불필요하고 입자크기가 큰 토양이나, 나무, 금속 등 이물질을 선택적으로 분리하는 장치이다. 선별기는 이물질을 제거하는 grizzly deck, 약 6mm이상 크기의 토양을 분리하는 회전 screen, shaker, 진동장치, sieve bend, trommel 등이 있으며, 선별공정은 이들 중 몇 개의 조합으로 이루어진다. 입자의 크기가 약 6mm이상인 토양은 고압 스프레이에서 나오는 물로 표면만 세척한 후 다시 원위치에 매립하고 6mm이하인 토양은 분리장치로 보내진다. 선별기에서 이송된 토양은 분리장치에서 다시 물에 의해 미립자와 중간크기의 입자로 분리된다. 보통 Classifier를 이용하여 분리하는데 크게 침전조와 미립자를 분리하는 Hydrocyclone, 원심분리기 등이 있다. Hydrocyclone은 고압의 물이 분사되면서 발생시키는 원심력에 의해 입자를 분리하는 장치이며 Hydrocyclone은 쉽게 설치가 가능하며 작동이 간편한 장점이 있다. 이러한 장점으로 원심분리기에 비해 분리효율은 낮지만 주로 사용되고 있다. 다음으로 혼합 및 추출장치에서는 토양과 세척액의 접촉효율을 높여주는 역할을 하는 장치이다. Impeller, 고압 jet pipe등이 있다. 마지막으로는 오염물질을 처리하고 나온 세척액을 처리하는 장치가 있다. 세척 후 나오는 폐액은 오염물질을 함유하고 있기 때문에 외부로 배출하거나 재사용 시 후 처리가 필요하다(환경부, 2002).

토양세척법은 Fig. 1과 같이 대규모로 수행하는 공정에서 규모를 축소하여 토양세척의 원리를 그대로 적용한 실험실 스케일의 실험이 용이하다. Fig. 2은 실

협실 규모의 soil column장치를 을 보여주고 있다(Riyad and Edward, 1999). 이 실험의 원리는 1.9cm 의 내부 직경의 5.8cm의 길이를 가진 유리관에 토양시료를 넣고 펌프를 이용하여 세척액을 유리관에 공급하여 토양을 세척하는 것이다. 이는 토양세척의 원리를 그대로 적용한 것으로 작은 규모의 실험에 용이하다. Riyad는 Na-EDTA를 세척액으로 사용한 이 실험에서 Cd, Zn, Cr, Pb 각각 60%, 20%, 20%, 10% 제거율을 얻었다.

Table 3을 보면 토양세척법은 석유류탄화수소, 준휘발성유기화합물, 중금속, PCB, 유기물질을 포함한 중금속 그리고 살충제까지 다양한 오염을 제거할 수 있는 장점을 가지고 있다. 특히 중금속을 세척하는데도 토양세척법이 적합하다는 것을 알 수 있다.

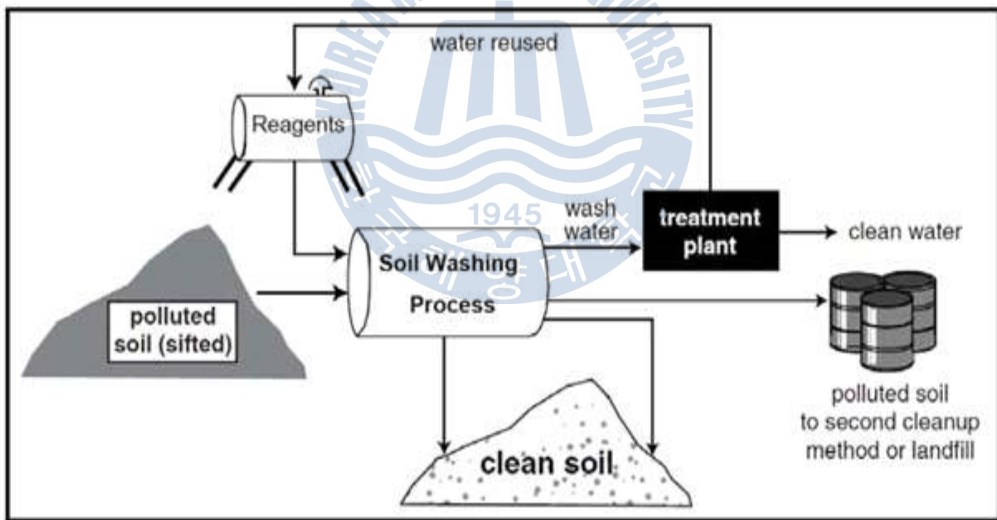


Fig. 1 Soil washing process

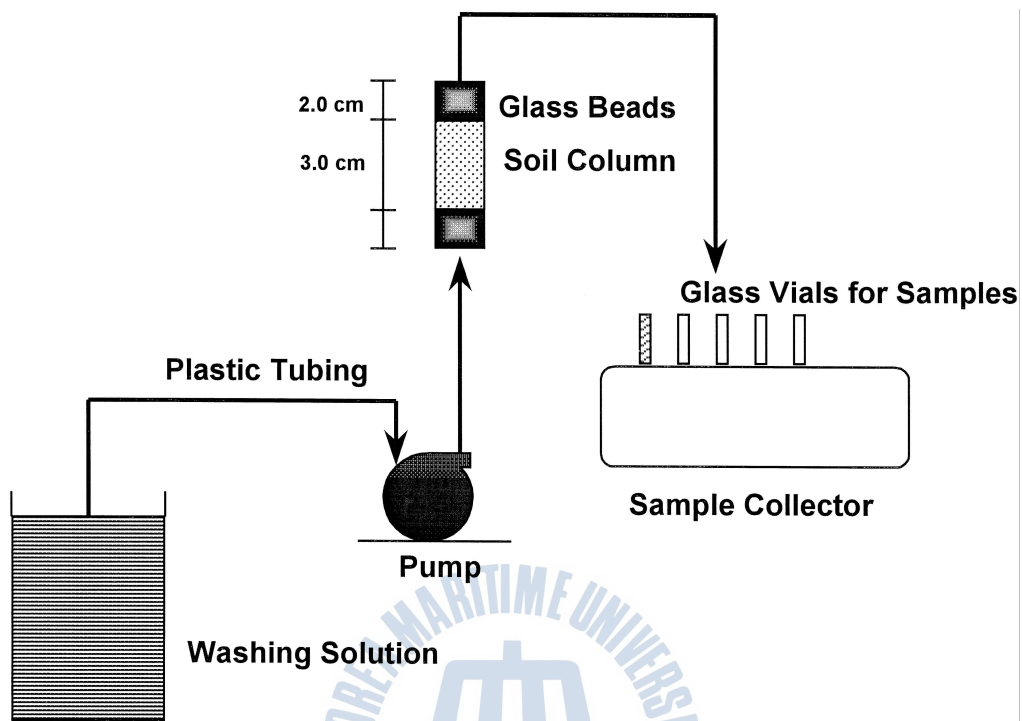
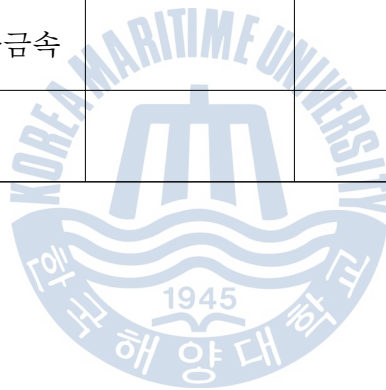


Fig. 2 Diagram of soil column and apparatus used for extraction of heavy metals(Riyad and Edward, 1999).

Table 3 오염물질별 토양세척법의 처리효과(환경부, 2002)

오염물질 종류	적합	부분적 적합	부적합
석유류탄화수소	○		
준휘발성 유기화합물	○		
Cd, Cu, As, Hg, Pb, Cr, Cn	○		
PCB	○		
유기물질을 포함한 중금속		○	
살충제		○	



2.1.2. 구연산침출

토양에 흡수된 오염물질들은 토양세척법을 이용하여 분리 될 수 있다. 세척액은 주로 산, 계면활성제, pH 조절제, 착염화 추출제 등으로 나누어진다. 대표적인 착염화 추출제인 구연산은 TCA회로의 중간 산물로 약한 유기산이며 분자식은 $C_6H_5O_7$ 로 중금속 이온과 착이온을 형성한다고 알려져 있다. 착이온을 형성하는 반응은 다음 (1)식과 같다(Robert, 1999).

$$M_{Tot} = M_{aq} + ML_{Tot} \quad (1)$$

M: 금속이온, L: 리간드

대표적인 토양오염 내 중금속인 Pb는 구연산과 착이온을 형성하게 된다. 토양 내 존재하는 Pb는 풍화작용에 의하여 $Pb(OH)_2$ 와 $PbCO_3$ 등으로 그 형태가 변하게 된다. 이처럼 그 형태에 따라 구연산에 용해될 때 평형상수 값이 각기 다르다. 납 이온의 농도는 반응식 (2), (3)중 납 이온의 농도가 적은 쪽으로 용해도가 맞춰지게 된다. 구연산과 납이 결합하는 형태는 PbL , PbL_2 , $PbHL$ 그리고 PbH_2L 로 평형상수는 Table 4와 같다.



Table 4 Pb의 결합형태 별 log K

	PbL	PbL ₂	PbHL	PbH ₂ L
logK	4.08	6.1	2.97	1.51

화학 평형이란 모든 반응물과 생성물의 농도가 시간에 따라 일정하게 유지되는 것을 말한다. 평형은 반응이 끝난 정적이 상태가 아닌 매우 동적인 상황이다. 이는 정반응과 역반응이 같아지는 상태를 말한다. 평형상수K를 알게 되면 반응의 진행정도, 어떤 농도가 평형조건을 나타내는지의 여부, 주어진 초기 농도로부터 도달할 수 있는 평형의 위치를 알 수 있다. 일반적으로 평형식은

다음과 같이 나타낼 수 있다.



평형식은 식(5)과 같고 대괄호는 평형에 있는 화학종의 농도, K는 평형상수이다.

$$K = \frac{[C]^l [D]^m}{[A]^j [B]^k} \quad (5)$$

식 (2), (3)에 해당하는 평형식은 다음 식 (6), (7)과 같다.

$$K_{[Pb(OH)_2]} = [Pb^{2+}][OH^-]^2 \quad (6)$$

$$K_{[PbCO_3]} = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (7)$$



대기상태에서 총탄소의 평형식은 다음과 같다.

$$T.C = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (8)$$

수용액상에서 H_2CO_3 는 다음 식과 같이 해리한다.



식 (9)의 평형상수 K_{c1} , K_{c2} 는 다음과 같다.

$$Kc1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$Kc2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (10)$$

식(10)를 변형하면 다음과 같이 나타 낼 수 있다.

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{Kc2}$$

$$[H_2CO_3] = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{Kc1} \quad (11)$$

식(11)을 식(8)에 넣으면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$T.C = \frac{[H^+]}{Kc1} \left(\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{Kc2} \right) + \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{Kc2} + [CO_3^{2-}]$$

$$= \left(\frac{[H^+]}{Kc1} + 1 \right) \frac{[H^+]}{Kc1} + [CO_3^{2-}] \quad (12)$$

식(12)중 $[CO_3^{2-}]$ 에 관하여 정리 후 식 (6), (7)중 납 이온의 농도가 적은 쪽으로 용해도가 맞춰지게 된다. 용액 중 납 이온의 총 농도를 나타내는 TPb와 용액 중 구연산의 총 농도를 나타내는 TL은 질량균형(Mass balance)에 의하여 식 (13),(14)으로 나타낼 수 있다. 질량균형이란 반응계에 첨가된 원자는 화학반응에 의하여 그 형태가 변하는 것과 상관없이 계에 존재하는 것을 말한다.

$$TPb = [Pb^{2+}] + [PbL] + [PbL_2] + [PbHL] + [PbH_2L] \quad (14)$$

$$TL = [L] + [PbL] + 2[PbL_2] + [PbHL] + [PbH_2L] + [HL] + [H_2L] + [H_3L] \quad (15)$$

구연산 용액에서 구연산의 형태는 다음과 식(15)와 같이 존재하며

$$\begin{aligned}
 H_3L &= H_2L + H^+ \\
 H_3L &= HL + 2H^+ \\
 H_3L &= L + 3H^+
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

구연산의 형태별 평형상수는 다음 식(16)으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 K_{L1} &= \frac{[H_2L][H^+]}{[H_3L]} \Rightarrow [H_2L] = \frac{K_{L1}[H_3L]}{[H^+]} \\
 K_{L2} &= \frac{[HL][H^+]^2}{[H_3L]} \Rightarrow [HL] = \frac{K_{L2}[H_3L]}{[H^+]^2} \\
 K_{L3} &= \frac{[L][H^+]^3}{[H_3L]} \Rightarrow [L] = \frac{K_{L3}[H_3L]}{[H^+]^3}
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

또한 납 이온과 구연산의 리간드가 결합 한 형태를 식으로 나타내고, 그 평형상수를 구하면 다음과 같이 식(17)을 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 Pb^{2+} + HL &= PbHL \\
 Pb^{2+} + H_2L &= PbH_2L \\
 Pb^{2+} + L &= PbL \\
 Pb^{2+} + 2L &= PbL_2
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

식 (17)를 바탕으로 평형상수를 각각 구한 후 식(16)의 결과를 사용하여 각 형태별 농도를 아래 식(18)과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned}
K_a &= \frac{[PbHL]}{[Pb^{2+}][HL]} \Rightarrow [PbHL] = \frac{K_a[Pb^{2+}]K_{L2}[H_3L]}{[H^+]^2} \\
K_b &= \frac{[PbH_2L]}{[Pb^{2+}][H_2L]} \Rightarrow [PbH_2L] = \frac{K_b[Pb^{2+}]K_{L1}[H_3L]}{[H^+]} \\
K_c &= \frac{[PbL]}{[Pb^{2+}][L]} \Rightarrow [PbL] = \frac{K_c[Pb^{2+}]K_{L3}[H_3L]}{[H^+]^3} \\
K_d &= \frac{[PbL_2]}{[Pb^{2+}][L]^2} \Rightarrow [PbL_2] = K_d[Pb^{2+}] \left(\frac{K_{L3}[H_3L]}{[H^+]^3} \right)^2
\end{aligned} \tag{19}$$

식(18)을 이용하여 수치해석적 기법을 통해 총 H3L을 구한 후 pH에 따른 Pb의 용해도를 구하여 Fig. 3에 나타내었다. 구연산의 농도를 1M로 고정시킨 후 pH에 따른 납의 용해도를 나타내는 그림이다. 그림을 보면 pH 2영역까지는 구연산의 유무에 납의 용해도가 큰 차이를 나타내지는 않았지만 그 이후의 영역에서는 구연산의 유무에 따라 납 이온의 용해도가 달라지는 것을 볼 수 있다. 구연산을 첨가 하지 않았을 경우에는 납의 용해도는 감소하는 경향을 보이지만, 구연산을 첨가 하였을 경우에는 pH 4에서 7영역까지 일정한 용해도를 유지하며 다시 pH 11에서 용해도가 일치하며 다소 증가하는 경향을 보인다.

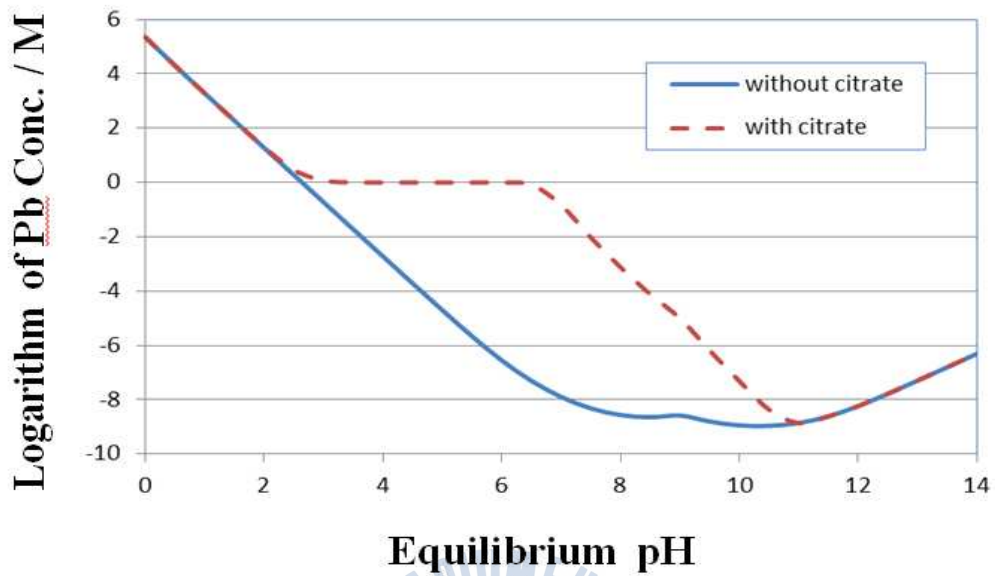
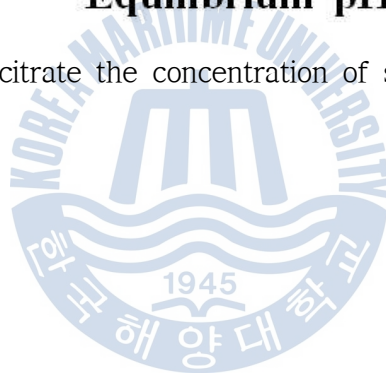


Fig. 3 Effect of citrate the concentration of solubility Pb in pH



제 3 장 실험방법

3.1. 중금속 농도 측정 및 연속추출실험

본 연구에 사용된 시료는 국내 오염토양 세지역의 샘플을 채취하여 사용하였다. 채취 해 온 시료는 건조 과정을 거쳐 75 μ m 표준체를 통과시켜 75 μ m이상의 입자는 따로 분리하고 나머지를 실험에 사용하였다. 총 중금속 함량은 토양오염검정시험법에 따라 HCl과 HNO₃를 3:1로 혼합하여 50ml의 왕수를 제조하였다. 제조된 왕수에 토양시료 6g을 투입한 후 90 $^{\circ}$ C 온도에서 2시간 침출하여 침출액을 고액 분리 하였다. 왕수 침출액은 다시 HNO₃ 5%용액을 이용하여 희석한 후 원자흡광분광광도계(Shimadzu 社, AA-7000)로 분석하였다.

중금속에 의한 오염토양 처리 시 중금속의 형태는 매우 중요한 인자 중 하나로 알려져 있다(이인화, 2010). 본 연구에서 사용된 연속추출방법은 영국 임페리얼칼리지의 환경지구화학그룹에서 Tessier et al.(1979)이 제안한 연속추출법을 기초로 하여 새롭게 수정 보완된 방법(정명채, 1994)을 사용하였다. 이 방법은 추출용매를 포함한 모든 시약은 금속함량이 거의 존재 하지 않는 분석용을 사용하고, 사용되는 장비는 모두 깨끗이 세척하여 사용하였다.

일반적으로 금속의 결합 형태를 파악하기 위한 방법으로는 XRD(X-ray diffraction)을 이용하는 것이 일반적이다. 이 분석 장비는 X선을 이용하여 물질의 결합구조를 파악한 후 그 형태를 정성적으로 나타내준다. 하지만 이 장비는 분석형태의 특성상 시료 내 함량이 5%미만인 경우에는 검출이 잘 되지 않는 단점이 있다. 중금속 오염토양의 특성상 중금속의 함량은 1%를 채 넘지 못하기 때문에 이 XRD분석으로는 금속 형태를 측정해 내기가 어렵다. 따라서 Tessier가 고안한 방법인 연속추출법을 통하여 중금속의 형태를 파악하게 된다. 연속추출법은 총 5단계로 구성되는데 우선 첫 번째로 1단계인 이온교환형은 미립자

표면에 흡착된 중금속으로 결합력이 약하여 입자의 교란이나 pH 변화에 쉽게 탈착 될 수 있는 부분이다. 0.5M $MgCl_2$ 이 1단계 금속 용출에 사용된다. 2단계인 탄산염결합형은 금속이 탄산염 형태로 존재하는 중금속이며 pH변화에 민감한 특징이 있다. pH 5로 조절된 1M $NaOAc(CH_3COONa)$ 가 2단계 형태의 금속 용출에 사용된다. 3단계인 Fe-Mn 산화물결합형은 입자들의 결합물질 또는 단순히 입자를 코팅하는 형태로 발생하며, 금속산화물과 공침된 중금속으로 점토 표면에 철이나 망간 산화물과 공침되어 있는 부분으로 혐기성 상태로 될 때 추출이 일어날 가능성이 크다. 0.04M $NH_2OH \cdot HCl$ in HOAc 25%를 이용하여 이 단계의 금속을 용출시킨다. 4단계인 유기물/황화물결합형은 다양한 유기물질과 생물학적 축적, 물리화학적 흡착 등으로 결합되어 있는 형태, 황화물결합형태도 여기에 속하며 유기물에 의해 흡착된 중금속 또는 유기물 분해에 의해 유화물로 존재하는 중금속으로 호기성 상태에서 유기물의 분해 시 추출이 일어날 가능성이 크다. 이 방법이 고안된 1979년에는 연속추출방법이 퇴적토내의 나뭇가지나 조개껍데기 같은 유기물을 검출하기 위하여 고안된 단계 이지만, 사용되는 시약이 과산화수소 그리고 질산을 사용하기 때문에 황화물 형태의 금속이 용출 될 수 있다고 알려져 있다. 해서 이번 연구에서는 4단계의 금속을 유기물 형태가 아닌 황화물금속형태로 존재한다고 판단하였다. 마지막 5단계인 잔류형 단계는 광물의 결정구조 속에 존재하는 중금속으로 자연적 환경에서는 추출이 잘 되지 않아 유출 가능성이 거의 없는 단계이다(이종득 등, 2011). 각 단계별 추출 후 중금속의 농도 측정은 원자흡광분광광도계를 이용하여 측정하였으며, 측정 원소는 Cu, Pb, Zn이다. 연속추출법 과정은 Table 5 와 같다(정명채, 1994).

Table 5 연속추출법에 사용된 단계별 시약

	Operational definition	Chemical reagent
1st	exchangeable fraction	0.5M MgCl ₂ (pH=7)
2nd	carbonate fraction	1M NaOAc(CH ₃ COONa) (pH=5)
3rd	Fe-Mn oxide fraction	0.04M NH ₂ OH·HCl in HOAc 25%
4th	organic/suphide fraction	0.02M HNO ₃ , 30% H ₂ O ₂ (pH=2), 3.2M NH ₄ Ac(CH ₃ COONH ₄) in HNO ₃ 20%
5th	residual	aqua regia

Table 6 연속추출법 실험과정

	추출과정
1단계	1-1) 80메시 이하로 미분쇄한 시료 1.0g을 준비된 polysulfone 튜브에 넣음 1-2) 각 test tube에 pH 7로 조절된 0.5M MgCl ₂ 8ml를 넣고 마개를 닫음 1-3) test tube를 자동진동기에서 10분간 교반 1-4) 원심분리기를 이용하여 2,000rpm으로 15분간 용액과 시료를 분리 1-5) 분리된 용액에서 4ml 채취
2단계	2-1) 첫 단계의 잔류물이 들어있는 test tube에 8ml의 NaOAc (pH=5) 첨가 2-2) test tube를 자동진동기에서 5시간 교반 2-3) 원심분리기를 이용하여 2,000rpm으로 15분간 용액과 시료를 분리
3단계	3-1) 두 번째 단계의 잔류물에 HOAc 25%가 들어있는 0.04M NH ₂ OH·HCl 20ml 첨가 3-2) 20ml가 담긴 용액의 높이를 유성펜을 이용하여 test tube에 표시 3-3) test tube의 마개를 열고 heating block에서 96°C로 6시간 가열 3-4) 6시간 후에 test tube를 꺼내 냉각시킨다 3-5) test tube에 3-2 단계에서 표시한 높이까지 증류수로 채우고 5분간 교반 3-6) 원심분리기를 이용하여 2,000rpm으로 15분간 용액과 시료를 분리
4단계	4-1) 세 번째 단계의 잔류물에 0.02M HNO ₃ 3ml와 30% H ₂ O ₂ (pH=2) 5ml 첨가 4-2) heating block 에서 85°C 으로 2시간 가열 4-3) test tube를 heating block에서 꺼낸 후 냉각 4-4) test tube에 30% H ₂ O ₂ (pH=2) 3ml를 첨가 4-5) heating block에서 85°C로 3시간동안 가열 후 냉각 4-6) test tube를 heating block에서 꺼낸 후 냉각 4-7) 냉각된 test tube에 20% HNO ₃ 이 들어 있는 3.2M NH ₄ OAc 5ml를 넣고 3-2단계에서 표시한 20ml 높이까지 증류수로 채움 4-8) test tube의 마개를 닫고 자동진동기로 30분간 교반 4-9) 원심분리기를 이용하여 2,000rpm으로 15분간 용액과 시료를 분리
5단계	5-1) 네 번째 단계의 잔류물을 왕수(aqua regia) 침출

3.2. 구연산 침출실험

3.2.1. 구연산의 pH에 따른 침출

본 연구에 사용된 시료는 세 군데의 국내 오염토양지역의 샘플을 채취하여 사용하였다. 오염토양 A, B 지역은 국내의 육상의 사격 연습장 주변의 토양을 채취한 것이며, 오염토양 C 샘플은 해양에 퇴적된 퇴적토를 샘플 채취한 것이다. 채취 해 온 시료는 건조 과정을 거쳐 75 μ m 표준체를 통과시켜 75 μ m 이상의 입자는 따로 분리하고 75 μ m 이하의 입자를 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 시료는 적절한 샘플링 과정을 거쳐 각각 실험 당 5g씩을 채취하였다.

실험에 사용된 구연산은 각각 pH에 따른 세척효율을 구하기 위하여 pH를 조절하였다. 일반적으로 사용하는 H₂SO₄나 NaOH를 투입하여 조절 하지 않았다. 완충효과(buffer effect) 때문에 목적하는 pH로 조절하는 것이 쉽지 않으며 많은 양이 투입 될 경우 광액농도에 영향을 주어 실험에 원하지 않는 다른 변수로 작용 할 수 있기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 pH를 조절하기 위하여 구연산과 구연산나트륨을 혼합하였다. Table 7은 구연산나트륨의 함량 비율을 보여주고 있다. 가장 높은 pH를 보인 구연산나트륨만을 사용하였을 경우 pH는 8로 형성 되었으며 가장 낮은 pH를 보인 구연산만을 사용하였을 경우에는 pH가 1.6으로 나타났다. 구연산나트륨과 구연산은 총 50ml를 사용하였고 침출 온도는 50 $^{\circ}$ C로 고정하여 실험을 진행하였다. 침출 실험에 사용된 실험 장비는 Shaking Water Bath, BS-31(JEIO TECH社)를 사용하였다. 이 장비의 주요 사양으로는 Bath Volume 55L, 온도는 100 $^{\circ}$ C까지 높일 수 있다. 회전속도(RPM)는 20에서 180까지 조절이 가능하다. 본 실험에서는 총 침출 시간은 2시간을 실시하였다.

침출 실험 후 세척과 여과를 통하여 고액분리 후 액체는 HNO₃ 5%용액을 이용하여 농도에 맞게 희석한 후 원자흡광분광광도계를 이용하여 침출농도를 분석하였다. 그리고 고체는 따로 분리하여 다시 왕수를 이용하여 전량 침출 시킨 후 역시 원자흡광분광광도계를 이용하여 농도를 분석하였다.

Table 7 구연산나트륨의 함량에 따른 용액 pH

구연산나트륨의 함량	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
pH	8.	5.7	5.2	4.9	4.5	4.2	3.8	3.4	3	2.5	1.5



Fig. 4 Shaking water bath

3.2.2. 과산화수소의 첨가에 따른 침출

구연산의 세척효율은 세척액의 농도와 오염형태에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 있다. 중금속의 농도가 높은 지역에서는 구연산을 이용한 세척효율이 다소 높게 나타나도 토양오염환경기준을 초과할 수 있기 때문에 토양 내 잔존하는 중금속을 추가로 제거하기 위하여 과산화수소 첨가 실험을 실시하였다. 전체적인 실험 과정은 Fig. 5에 나타내었다.

과산화수소 첨가 실험은 구연산의 용액의 pH를 5.1로 고정 한 후 실시하였다. 이는 기존에 사용되는 강산을 이용한 세척에서 세척 후 토양이 산성화되어 중화 등의 추가 처리가 필요한 단점을 보완하기 위함이다. pH를 5.1로 고정시키기 위하여 구연산나트륨 1M과 구연산 1M을 8:2비율로 혼합하여 각 실험마다 50ml씩 사용하였다. 사용된 토양시료는 오염토양 A, B, C지역을 75 μ m이하로 체 거름하여 사용하였다. 구연산 용액을 제조 한 후, 시료를 투입하고 과산화수소를 0mol에서 0.13mol까지 투입하여 침출 실험을 진행하였다.

과산화수소가 분해되는 반응은 식(19)과 같다. 과산화수소는 수소이온과 만나 물을 생성시킨다.



과산화수소가 물을 생성하는 반응은 1.78V의 비교적 높은 표준환원전위 값을 가진다. 이는 과산화수소는 환원이 잘 되며 자기 자신이 환원되며 다른 물질을 산화시키는 특성을 가지고 있는 것을 말한다. 이러한 특성을 이용하여 과산화수소는 산화제로 다양한 침출실험에 사용된다(이진아 등, 2012; 안재우와 안효진, 2011; 김태현 등, 2008). 대표적인 중금속인 Pb은 과산화수소와 식(20)과 같은 반응을 일으킨다.



반응에서 알 수 있듯 과산화수소와 Pb가 반응하면 Pb이온과 물이 생성되므로 침출 후 2차적인 오염이 발생하지 않는다는 장점이 있다. 그러나 과산화수소는 쉽게 분해되기 때문에 공정 운영이 까다롭고 가격이 비싼 단점이 있다.

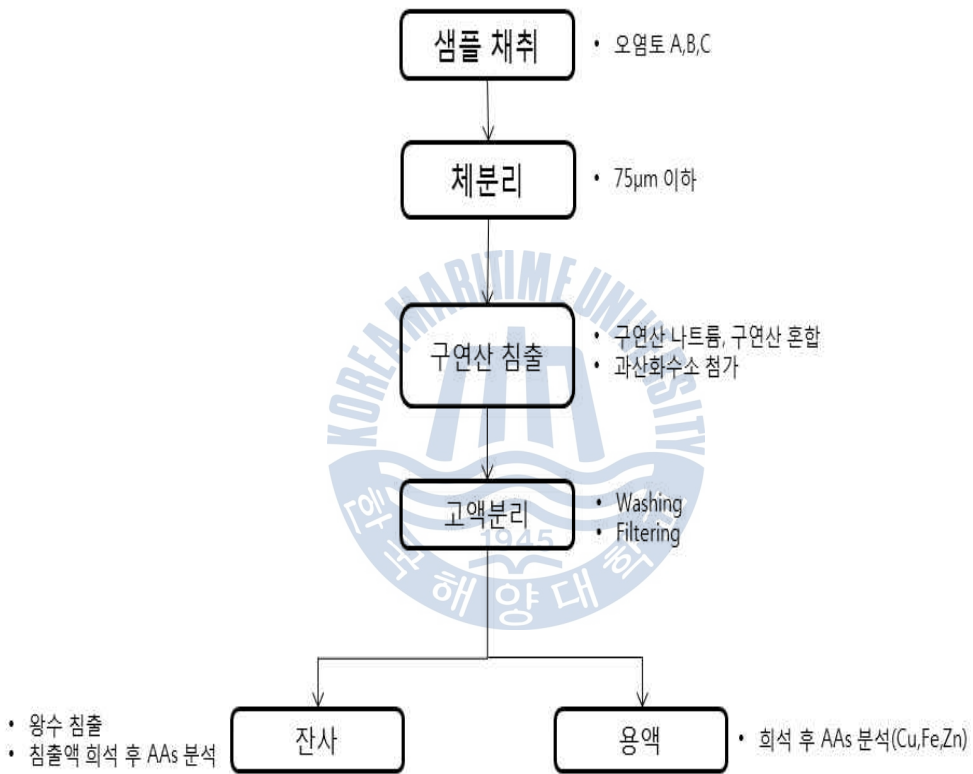


Fig. 5 Citric acid leaching flow chart

제 4 장 실험결과

4.1. 오염토양 내 중금속 농도 및 형태 분석 결과

우선 각 A, B, C지역 별 중금속 오염 농도를 측정하였다. 우선 오염토 A지역의 경우 구리와 아연, 납이 모두 토양오염우려기준치 이상의 값을 보이고 있었다. 구리의 경우는 1500mg/kg, 아연은 1200mg/kg 마지막으로 납의 경우는 300mg/kg의 중금속 오염도를 보였다. 이는 이 지역이 소총사격장으로 소총탄에 사용되는 황동에 의하여 구리와 아연으로 대부분 오염되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 다음으로 B지역의 경우는 중금속 납의 농도가 4500mg/kg이상으로 오염이 심각한 것으로 나타났다. 이는 토양오염우려기준치 3지역의 오염도인 700mg/kg을 6.42배 이상 초과하는 수치이다. 또한 C지역은 아연에 의한 오염도가 약 4000mg/kg으로 토양오염우려기준치 1지역 기준 300mg/kg을 2배 이상 초과하는 높은 수치가 나타났다. 세 지역모두 중금속에 의한 오염이 심각한 상태이며 정화를 위한 대책 마련이 시급한 것으로 생각된다. Fig. 6은 오염토 A,B,C 지역의 각각의 중금속 오염농도를 나타내고 있다. A지역의 경우 구리, 납, 아연이 모두 토양오염우려기준치를 초과하는 것으로 나타나고 있다.

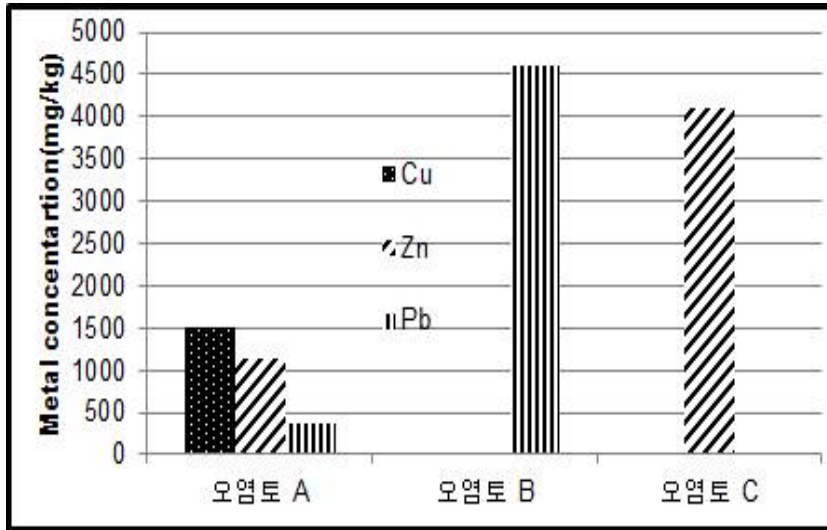


Fig. 6 The metal concentration of contaminated soil Site A, B, and C

다음으로 연속추출결과를 살펴보면(Fig. 7), 오염지역에 따라 결과가 다른 것을 볼 수 있다. 우선 오염토 A지역은 구리, 아연, 납을 모두 연속추출로 분석하였다. 그 결과 세 지역 모두 비슷한 경향을 보였다. 주로 Carbonate fraction, Fe-Mn Oxide fraction으로 구성되어 있었으며 이들의 농도는 금속에 따라 약간의 차이는 있었지만 1, 2, 3단계의 형태가 80%에서 90%이상을 차지하고 있었다. 이는 육상 환경인 오염토 A지역은 시간이 지남에 따라 풍화작용을 받아 탄산염 형태나 산화물 형태로 금속이 변하기 때문인 것으로 생각된다. 오염토 B 지역의 납 역시 Exchangeable, Carbonate, Fe-Mn Oxide fraction이 85%이상 존재하였는데, 그 이유도 역시 육상지역인 오염토 B지역은 쉽게 풍화되는 납의 성질에 의하여 그 형태가 변한 것으로 생각된다.

A, B지역과 달리 오염토 C지역은 해저환경에서 풍화 작용을 비교적 덜 받은 것으로 생각된다. 연속추출실험 결과를 보면 오염토 C지역의 아연은 주로 4단계, 5단계 형태인 Sulphide, Residual 형태가 90%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 이 지역의 오염원인 ZnS 형태의 금속이 그대로 해저 환경에 남아 있기 때문에 이와 같은 결과가 나온 것으로 생각된다.

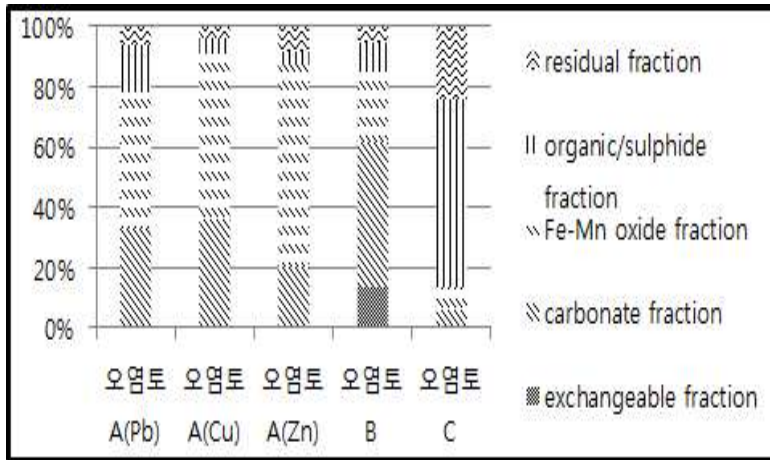
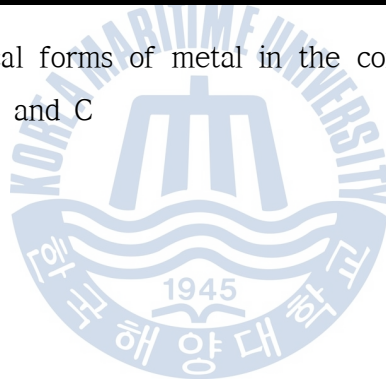


Fig. 7 Chemical forms of metal in the contaminated soil with site A, B and C



4.2. pH에 따른 중금속 침출율

구연산나트륨과 구연산을 혼합하여 만든 수용액의 pH를 Fig. 8에 나타내었다. 그리고 침출 실험 후 남아있는 용액의 pH를 함께 나타내었다. 우선 구연산나트륨 용액의 pH는 8이었으며 혼합비를 달리하여 점차 구연산의 첨가량을 늘려가며 pH를 점차 낮추었다. pH의 변화는 대부분 크지 않게 나타났다. 그 이유는 구연산의 금속 추출은 착이온을 형성하는 반응 때문이다. 염산, 황산, 질산 등과는 달리 수소이온의 영향으로 금속이 침출되는 것이 아니기 때문에 침출 반응 전 후 수소이온의 농도를 나타내는 pH는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 8-10에서 보이는 것처럼 세 지역 모두 큰 차이는 없는 것으로 나타났다.

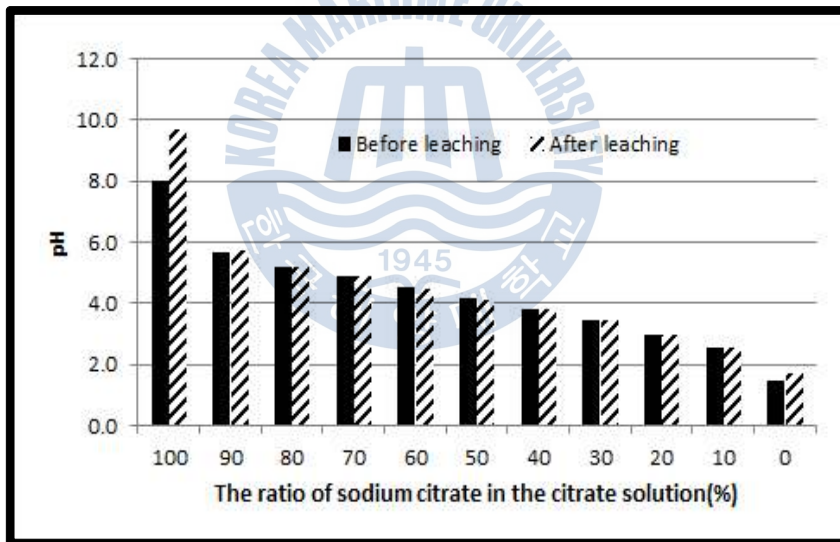


Fig. 8 pH variation with ratio of sodium citrate in the citrate solution site A

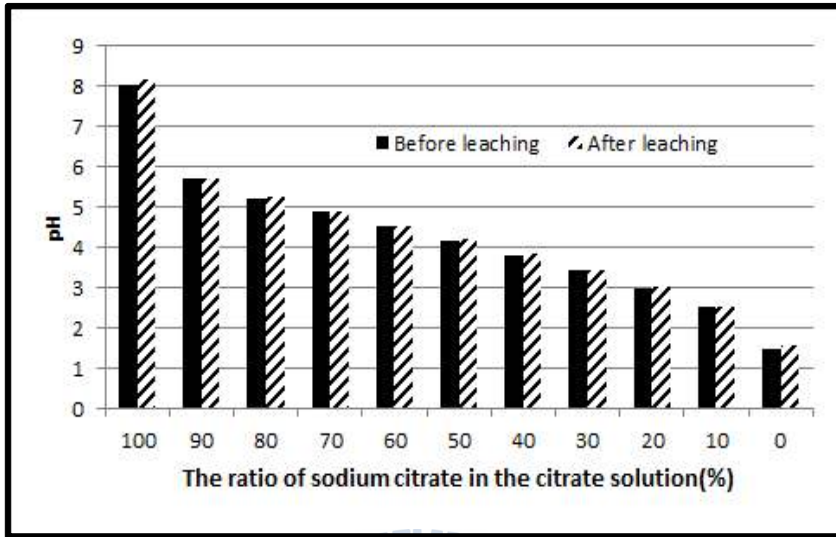


Fig. 9 pH variation with ratio of sodium citrate in the citrate solution site B

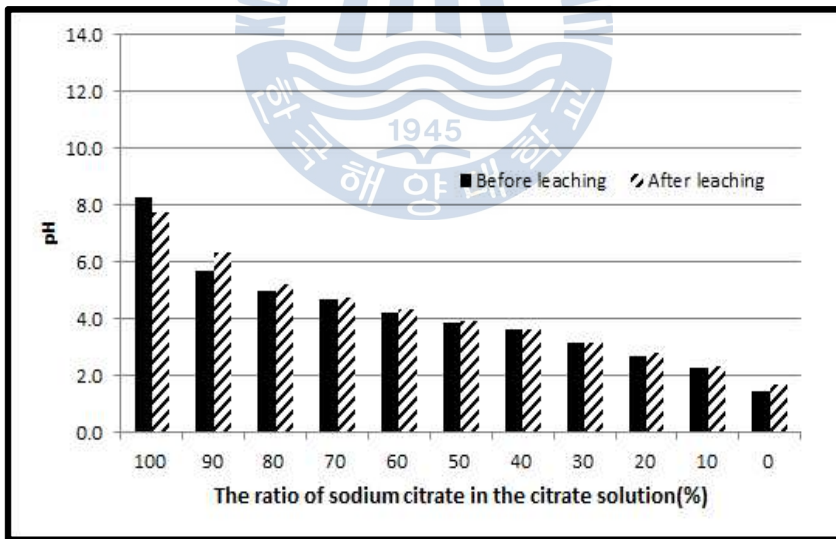


Fig. 10 pH variation with ratio of sodium citrate in the citrate solution site C

Fig. 11에 보이는 것처럼 오염토 A지역의 구리의 침출율은 대부분 98%이상을 보여주고 있다. Fig. 12-13에서 보여주는 납과 아연의 침출율은 다소 낮은 것으로 보이지만, pH 5.1의 실험 조건에서 잔사에 남은 금속의 농도는 모두 218mg/kg이하로 토양오염우려기준치 이하로 만족하는 것으로 대부분의 중금속이 침출된 것으로 판단된다. Fig. 7의 연속추출결과와 비교해 볼 때 98%이상의 침출율이 나오는 것은 이 지역의 금속형태가 1,2,3단계 형태인 Exchangeable, Carbonate, Fe-Mn Oxide fraction 형태의 금속이 침출되는 것으로 생각된다. pH가 낮아지는 구연산의 첨가가 많아질수록 침출율이 증가할 것이라는 예상과는 다르게 pH 5.1영역에서도 침출율이 97%로 높게 형성되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 14은 오염토 B지역의 구연산나트륨과 구연산 혼합비에 따른 납의 침출율을 보여주고 있다. A지역과 거의 비슷한 경향이 나타난 것을 볼 수 있다. 이 지역의 중금속 오염도는 납이 4500mg/kg이상 존재하는 것으로 나타났다. 오염토 B지역도 역시 구연산나트륨과 구연산의 혼합비 8:2에서 높은 침출율을 보였는데, 이때의 pH가 5.1로 비교적 중성 영역에서도 중금속의 침출이 잘 이루어진 것을 알 수 있다. 구연산 침출 결과 납이 83%제거가 되었지만 토양 내 남아 있는 납이 765mg/kg으로 1지역 토양오염우려기준치인 200mg/kg을 초과하는 것으로 나타났다. 따라서 이 지역의 오염토를 정화하려면 추가적인 공정이 필요할 것이다.

Fig. 15은 오염토 C지역의 구연산의 pH에 따른 침출율을 보여주고 있다. 가장 먼저 주목 할 점은 침출율이 오염토 A,B지역보다 40%미만으로 다소 낮게 나타났다. 가장 큰 이유는 이 지역의 토양오염은 앞에서 말했던 다른 두 지역과는 다른 원인을 가지고 있기 때문이다. 주로 섬아연광(ZnS)가 오염원이다. 해저환경의 항만퇴적토인 오염토 C는 A,B 지역과는 다르게 풍화작용이 비교적 느리게 일어나게 된다. Fig. 7의 연속추출실험 결과와 비교하였을 때 구연산에 의해 침출된 40%는 4단계 Sulphide, 5단계 Residual 형태가 아닌 1,2,3단계 형태의 금속이 침출된 것으로 생각된다. 따라서 다른 지역보다는 침출율이 다소 떨어지는 것으로 생각된다. 일반적으로 구연산은 탄산염이나, 산화물 형태의 금속과 착이온을 형성한다고 알려져 있다.

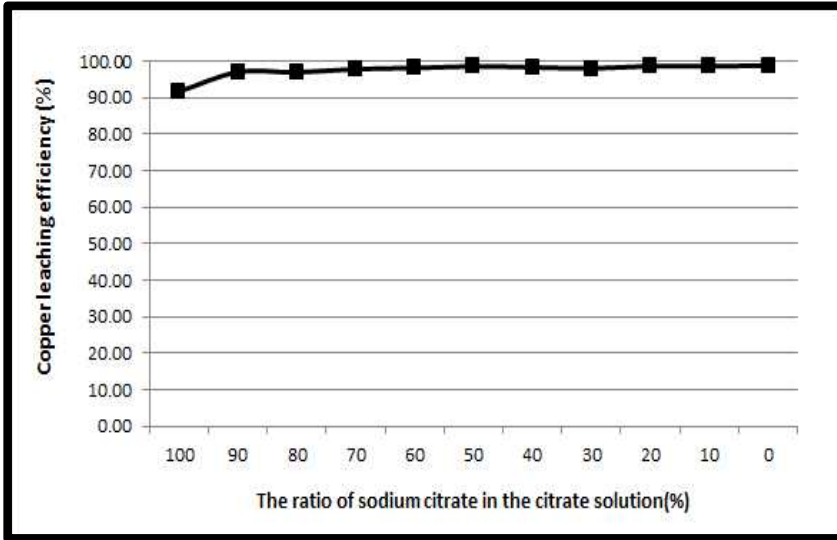


Fig. 11 The leaching efficiency of Site A copper with citrate solution

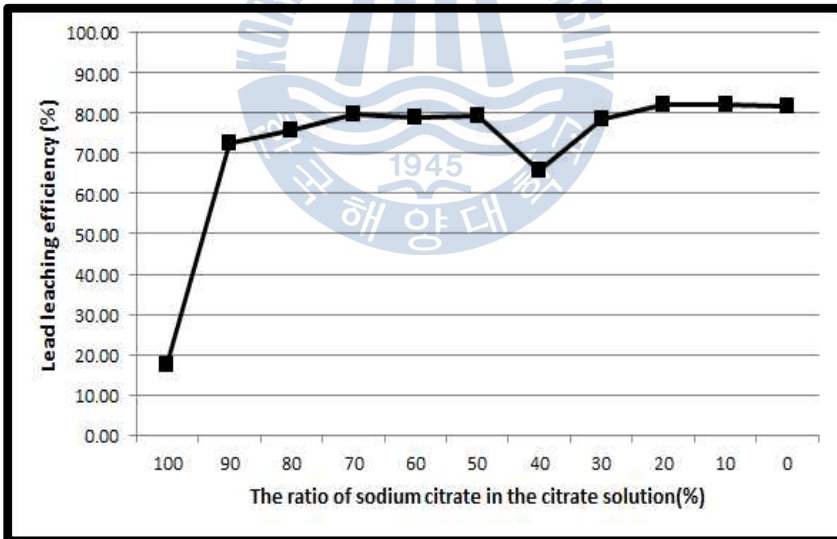


Fig. 12 The leaching efficiency of Site A lead with citrate solution

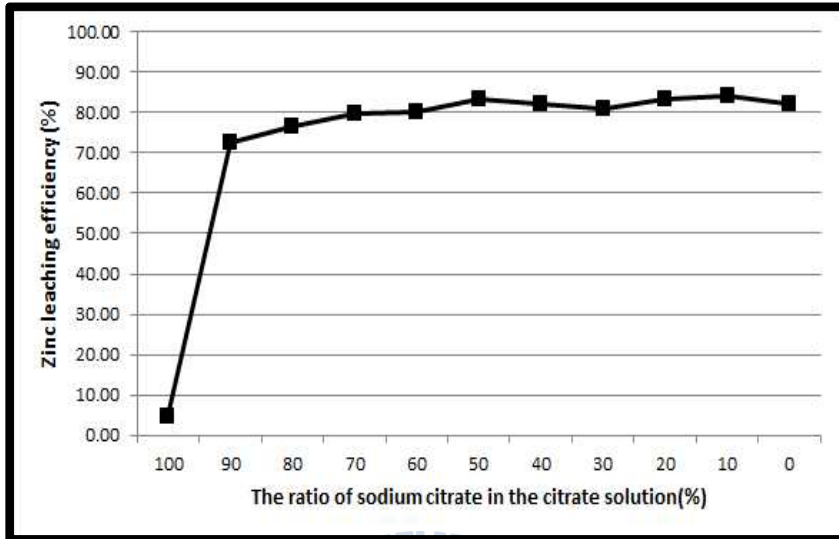


Fig. 13 The leaching efficiency of Site A zinc with citrate solution

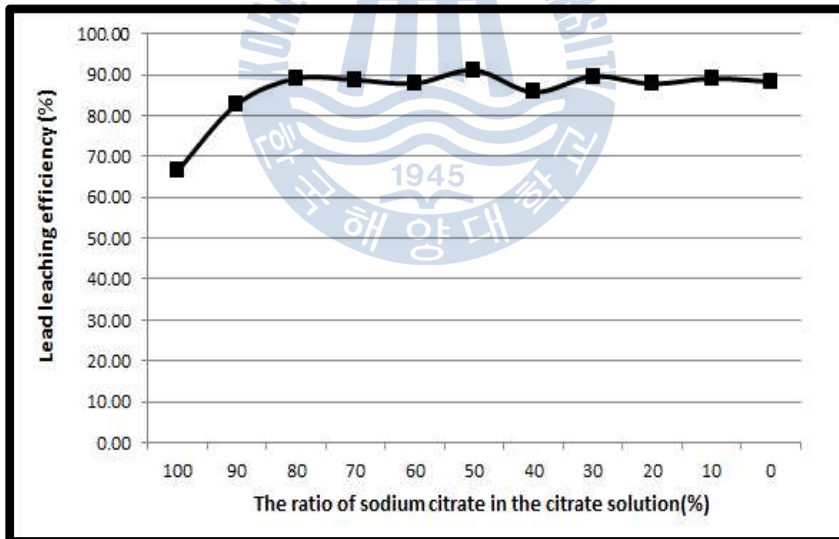


Fig. 14 The leaching efficiency of Site B lead with citrate solution

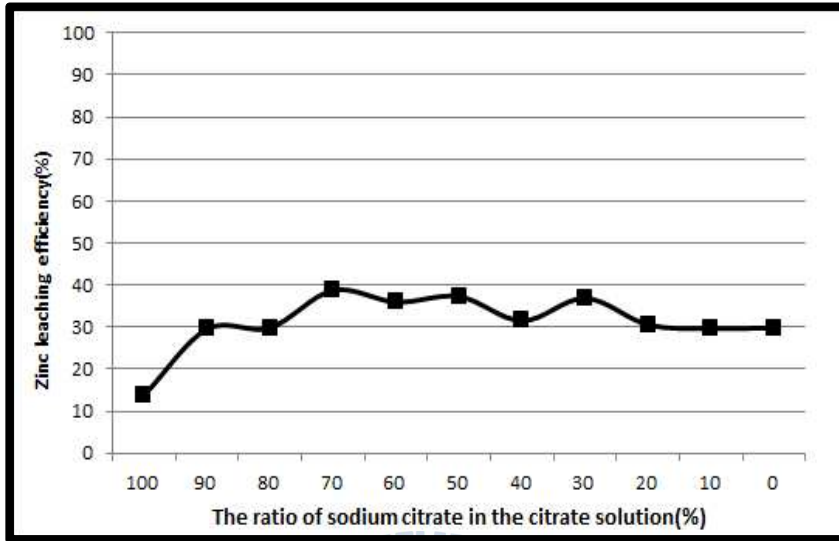


Fig. 15 The leaching efficiency of Site B lead with citrate solution



4.3. 과산화수소의 첨가에 따른 침출율

다음은 과산화수소 첨가여부에 따른 금속의 침출율의 결과이다. 우선 Fig. 16에서 보이는 것처럼 오염토 A지역은 과산화수소를 첨가하여도 금속의 침출율이 다소 상승하는 경향을 보이고 있지만 크게 달라지지 않는 결과가 나타나고 있다. 이는 이 지역의 중금속은 이미 구연산만으로 대부분 침출이 가능하였기 때문에 과산화수소의 여부에 상관없이 구리, 아연, 납의 잔류 농도가 각각 최소 68mg/kg, 218mg/kg, 22mg/kg, 토양오염우려기준치 1지역을 초과하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 이 지역에서는 과산화수소를 첨가하지 않고 구연산만으로 처리를 하는 것이 효율적인 것으로 생각된다. Fig. 17는 침출 반응 전과 후의 용액의 pH를 나타내고 있다. 보이는 것처럼 침출 반응 전과 후의 pH변화는 크게 나타나지 않고 있다.

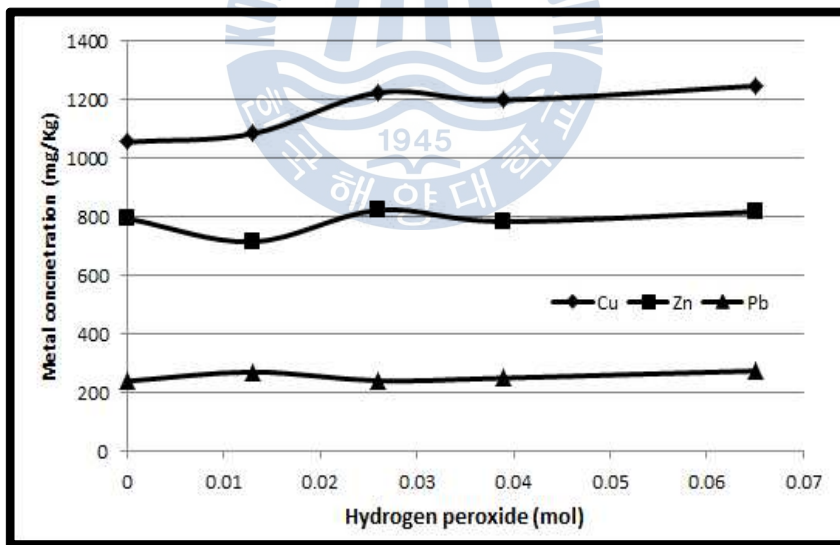


Fig. 16 Metal leaching concentration by citrate solution with hydrogen peroxide

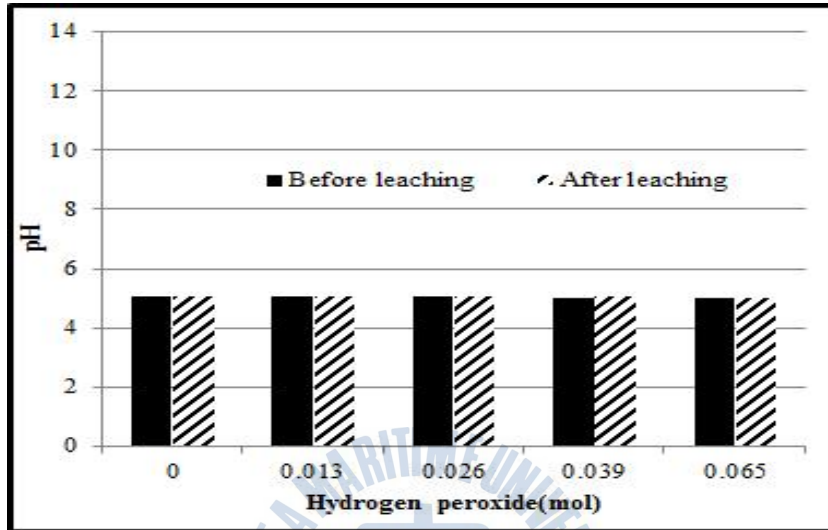
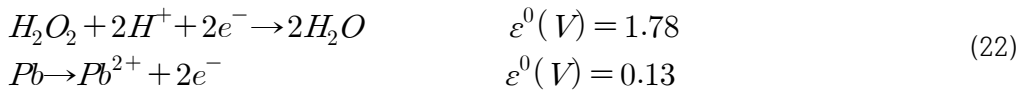


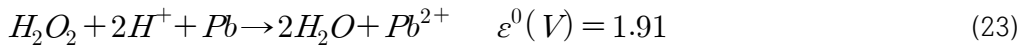
Fig. 17 pH variation with hydrogen peroxide in the citrate solution leaching; site A

다음으로 오염토 B지역의 과산화수소 첨가 구연산 침출 결과이다. Fig. 18에서 보이는 것처럼 B지역의 과산화수소 첨가에 의한 금속의 침출농도는 증가하는 것으로 나타났다. 0.013mol의 과산화수소가 첨가 될 때의 침출농도는 처음 과산화수소를 첨가하지 않았을 때의 침출농도보다 약 1500mg/kg 증가하였다. 이는 구연산만으로 침출되지 않았던 4단계 Sulphide, 5단계 Residual 형태의 금속이 과산화수소와 반응하여 이온화 된 것으로 생각된다. 침출실험에 사용된 시료 5g중 포함된 납의 양과 첨가될 과산화수소의 당량을 계산해 본 결과 0.013mol의 과산화수소가 첨가 될 시 5g속에 있는 0.0225g의 납을 모두 침출시킬 것으로 생각되었고 결과 역시 예상대로 침출이 되었다.

Fig. 19은 침출 전 후 용액의 pH를 나타내고 있다. 전반적으로 다소 pH가 증가하는 것을 볼 수 있다. 과산화수소와 납은 식(21)의하여 환원, 산화된다.



위의 두식을 합치면 다음 식(22)와 같이 된다.



이 반응식의 깃스자유에너지를 구해보면 반응의 여부를 알 수 있다. 깃스자유에너지는 식(23)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \tag{24}$$

$-n$: 반응에 참여하는 전자수
 F : 패러데이 상수 (96485 C/mol)
 E^0 : 전지전위 (J/C)

위 식은 최대전지전위가 전지 내에 있는 반응물과 생성물의 자유에너지차와 직접 관련이 있음을 보여준다. 깃스자유에너지가 양수 값이 나오면 이 반응은 역반응이 일어나며, 반대로 깃스자유에너지가 음의 값이 나오면 이 반응은 정반응이 된다. 식(24)의 깃스자유에너지를 구해보면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \Delta G^0 &= -2 \times 96485 \text{ C/mol} \times 1.91 \text{ J/C} \\
 &= -3.6 \times 10^5 \text{ J/mol}
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

따라서 식(24)의 깃스자유에너지가 음수 값이기 때문에 반응은 정방향이며 이 반응은 열역학적으로 가능하다. 또한 식(24)에서 과산화수소가 납과 반응할 때 수소이온이 지속적으로 소모되며 물과 납 이온이 생성된다. 따라서 pH가 다소 상승하는 것은 이러한 반응 때문인 것으로 생각된다.

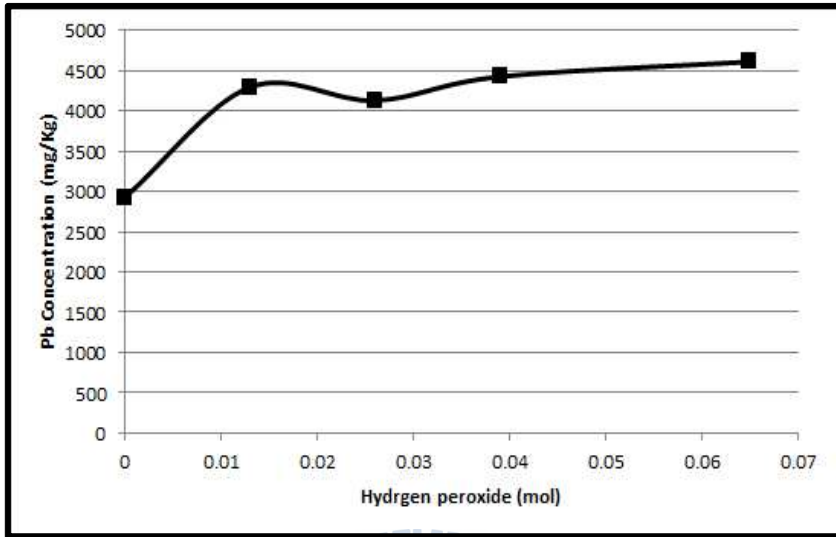


Fig. 18 Pb leaching concentration by citrate solution with hydrogen peroxide

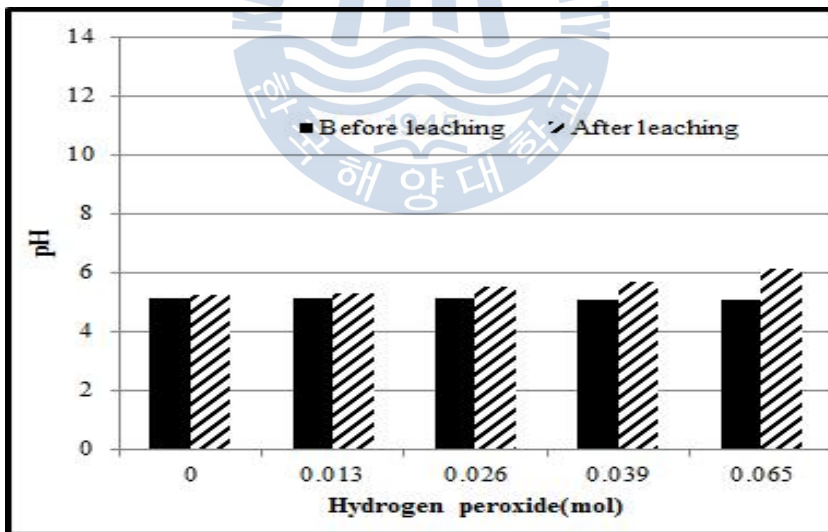
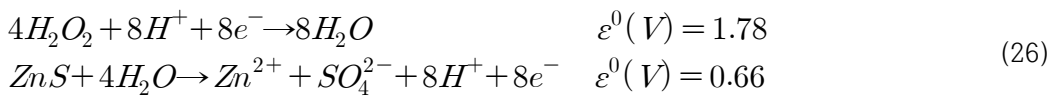


Fig. 19 pH variation with hydrogen peroxide in the citrate solution leaching; site B

다음은 C지역의 과산화수소 첨가 구연산 침출 결과이다. 구연산만으로 침출할 수 없었던 오염토 C지역의 아연을 과산화수소를 첨가하여 침출하였다. 침출 경향으로는 Fig. 20을 보면 과산화수소의 첨가량이 0.013mol에서 0.13mol까지 증가 할 때 침출농도가 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 구연산으로 침출되지 않았던 4, 5단계의 금속형태가 과산화수소와 반응하여 침출되는 것으로 생각된다. 구연산 침출시 과산화수소의 첨가 유무가 침출농도에 영향을 미치는 것을 볼 수 있다. 4500mg/kg의 아연을 모두 침출시키기 위하여 과산화수소와의 당량을 계산해 보았을 때 0.013mol의 과산화수소가 충분할 것으로 생각되었지만 그에 10배에 달하는 0.13mol의 과산화수소가 첨가 되었음에도 불구하고 침출율은 70%밖에 되지 않았다. 토양에 남아있는 아연이 1100mg/kg으로 토양오염우려기준치를 만족시키지 못하는 것으로 나타났다. 해저환경의 오염토 C는 많은 유기물이 포함되어 있을 것으로 생각되어 강열감량법(Loss on ignition)을 이용하여 오염토 C지역의 유기물 함량을 분석해 보았다. 일반적으로 토양에는 4~5%의 유기물이 포함되어 있지만 강열감량 결과 유기물이 11.31%로 다른 지역보다 비교적 많은 유기물이 포함되어 있었다. 과산화수소는 금속 뿐 아니라 유기물도 분해시키는 능력이 있기 때문에 과산화수소를 첨가하였을 때 금속이 아닌 유기물을 분해시켜 침출율이 다소 낮게 나타난 것으로 생각된다.

다음으로 Fig. 21는 C지역의 침출 반응 전 후 구연산 용액의 pH변화를 보여주고 있다. 대체적으로 반응 전과 후에 변화가 없는 것으로 나타났다. 이 지역의 오염원은 ZnS이기 때문에 대부분의 아연은 ZnS형태로 존재할 것으로 판단되어 반응은 식(25), (26)과 같이 일어난다.



$$\begin{aligned}
 \Delta G^0 &= -8mol \cdot e^- \times 96485C/mol \cdot e^- \times 1.12J/C \\
 &= -7.81 \times 10^8 J
 \end{aligned}
 \tag{28}$$

반응 전 후 pH의 변화가 없는 것은 식(26)에서 보는 것처럼 수소이온이 생성

되거나 없어지지 않기 때문인 것으로 생각된다. 또한 식(27)에서 보이는 것처럼 깃스자유에너지는 음수 값이 나오기 때문에 이 반응도 정반응으로서 열역학적으로 가능한 반응이다.

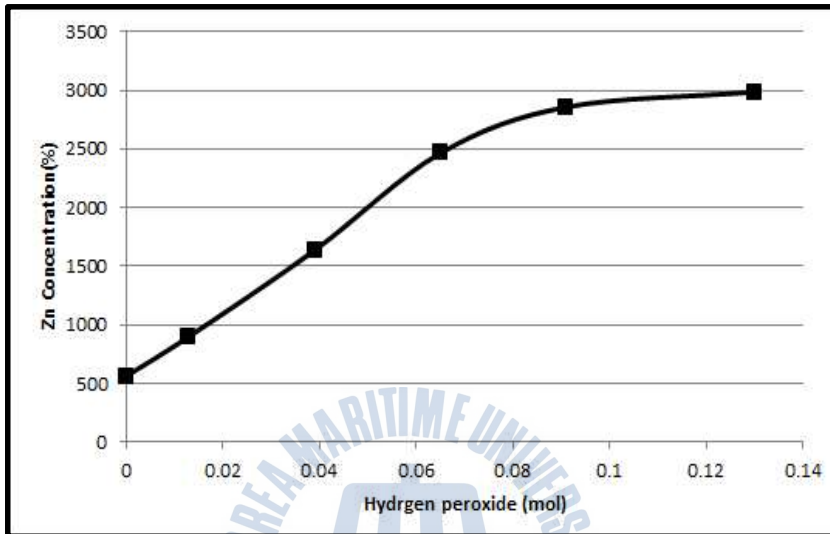


Fig. 20 Zinc leaching concentration by citrate solution with hydrogen peroxide

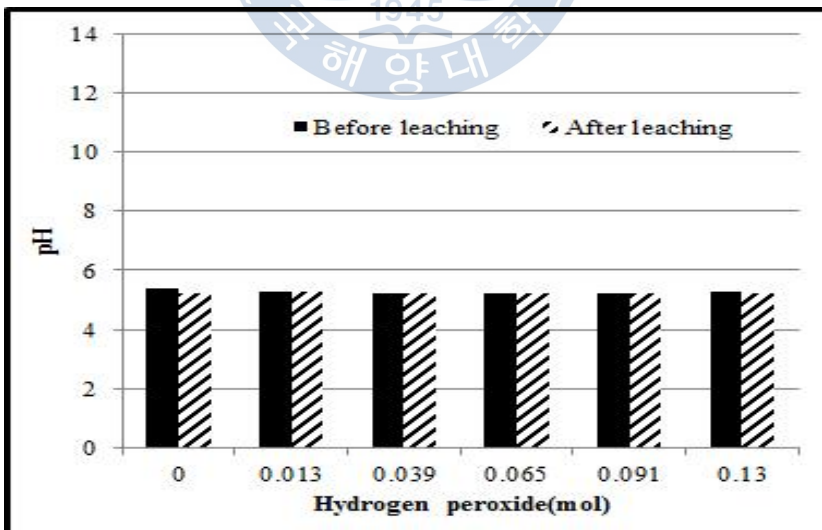


Fig. 21 pH variation with hydrogen peroxide in the citrate solution leaching; site C

제 5 장 결 론

본 연구에서는 중금속으로 오염된 토양을 정화하기 위하여 토양세척법을 기초로 적절한 세척액을 찾고자 하였다. 기존에 사용되었던 무기산을 이용한 세척에서 벗어나 유기산으로 비교적 가격도 저렴하며 친환경적인 구연산을 이용하여 중금속을 세척하고자 하였다. 우선 국내의 오염토양지역 A,B,C를 선정하여 시료를 채취한 후 중금속 오염형태를 Tessier법을 사용한 연속추출법실험을 진행하였다. 오염토양 내 중금속의 결합형태를 파악한 후 구연산 침출실험을 진행하였다. 구연산의 pH를 조절하기 위하여 구연산나트륨과 구연산을 혼합하였으며 그에 따른 금속 침출율을 구하였다. 또한 토양오염우려기준치를 만족시키기 위하여 구연산뿐만 아니라 과산화수소를 산화제로 첨가하여 중금속을 제거하고자 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오염토양 A,B,C지역 금속결합형태를 파악한 결과 오염토 A는 90%이상, 오염토 B는 80%이상 1단계 Exchangeable, 2단계 Carbonate, 3단계 Fe-Mn Oxide 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 반면 오염토 C는 4단계 Sulphide, 5단계 Residual 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 이는 토양오염원의 차이와 주변 환경의 영향인 것으로 판단된다.
2. 구연산의 pH에 따른 침출효율을 파악하기 위해 구연산나트륨과 구연산을 혼합하여 오염토 A, B, C를 침출하였다. 구연산나트륨만을 사용한 침출에서 점차 구연산의 비율을 높여가며 실험을 진행하였는데 구연산의 비율이 증가할수록 pH는 낮아지는 것을 보였지만, 침출 실험 결과 세가지 오염토 모두 구연산나트륨과 구연산의 혼합비 8:2 pH 5.1 부근에서 침출효율이 가장 높은 것을 확인하였다. 오염토 A의 경우는 구연산만을 이용한 침출에서 토양오염우려기준치를 만족하는 결과를 얻었지만 오염토 B와 C는 구연산 침출 후 여전히 토양

내 중금속이 우려기준치를 초과하는 것으로 나타났다. 연속추출결과와 비교하였을 때 구연산을 이용한 침출은 1,2,3단계 형태의 금속을 추출하는 것으로 생각된다.

3. 구연산의 비교적 낮은 침출율과 토양오염우려기준치를 만족시키기 위하여 과산화수소를 첨가하여 추가적으로 연속추출결과 4,5단계 금속을 침출하고자 하였다. 그 결과 구연산만으로 침출이 잘 되었던 오염토 A를 제외하고 B,C에서는 과산화수소를 첨가할수록 금속 침출이 잘 이뤄지는 것으로 나타났다. 오염토 B지역의 경우는 0.013mol의 과산화수소만으로도 대부분의 중금속이 제거되어 환경기준치인 200mg/kg을 만족하였다. 중성영역에서의 침출을 확인하기 위하여 침출 전 후 용액의 pH를 측정해 본 결과 침출 반응시 pH가 증가하는 것으로 나타났다. 오염토 C의 경우는 0.13mol의 과산화수소를 첨가하여도 침출율은 70%밖에 나타나지 않고 토양 내 중금속의 농도는 1100mg/kg으로 토양오염우려기준치를 초과하는 것으로 나타났다. 그 이유는 해저환경인 오염토 C지역은 유기물이 많이 포함되어 과산화수소가 금속이 아닌 유기물과 반응하기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구는 토양세척시 적절한 세척액을 선정하기 위하여 수행되었다. 중금속 오염토양을 정화하기 위해서는 우선 중금속의 형태를 파악하는 것이 중요하다. 그 후 적절한 세척제를 선정하는 과정이 필수적이라 할 수 있다. 이 연구는 적절한 세척제 선정을 위한 참고 자료로 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구를 진행하면서 많은 어려움을 겪었습니다. 이제 저의 석사생활도 마지막을 향하여 달려가고 있습니다. 이렇게 석사를 마무리하는 졸업논문을 성공적으로 마치게 되어 정말 뿌듯하고 자랑스럽습니다.

우선 항상 저를 벗어나지 않도록 옆에서 채찍질 해주신 유경근 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 밤마다 연구실 학생들을 살찌우시느라고 정말 고생 많이 하셨습니다. 저도 어느 정도 보답을 한 것 같습니다. 학문적으로도 인간적으로도 항상 저를 따뜻하게 지도해 주셔서 정말 감사드립니다. 앞으로는 자주 연락드리고 찾아뵙겠습니다.

저의 부족한 논문 발표를 들어주시고 심사를 맡아주신 특히 저에게 항상 좋은 말씀 해주시는 장원일 교수님 정말 감사합니다. 꼭 3차원이 되어서 찾아뵙겠습니다. 저를 자주 보시진 못하셨지만 교수님들 항상 존경하고 있습니다. 바쁘신 와중에도 심사를 맡아주신 임종세 교수님, 윤지호 교수님 정말 감사 드립니다. 또한 부족한 저에게 항상 좋은 말씀을 해주시는 신성렬 교수님, 정우근 교수님 정말 감사드립니다. 꼭 성공해서 찾아뵙겠습니다.

우선 저희 연구실 선배들인 광석이형 홍기 정말 많이 배웠습니다. 먼저 졸업해서 이제 여기 없지만 졸업 후에도 저에게 항상 따뜻한 조언을 해주는 것 항상 고맙게 생각하고 있습니다. 연구실 멤버였던 병규, 광훈이, 덕곤이 정말 잊을 수 없는 추억 만들어줘서 너무 고맙습니다. 그리고 저보다 먼저 취업해서 간 후배들 용훈이, 준섭이 항상 저를 잘 따라서 항상 고맙게 생각하고 있습니다. 지난 1년간 내 짜증 다 받아주고 마음고생 몸 고생 정말 많았던 오혁이 그리고 이제 대학원생이 되는 지금 4학년들 일환, 병현, 경혜, 상희, 혜진이도 재미없고 무뚝뚝한 저를 잘 따르고 잘 웃어줘서 너무 감사합니다.

저희 연구실만 따로 떨어져 있어서 얼굴을 자주 볼 수는 없었고 제가 있는지도 잘 모르셨겠지만 다른 연구실분들 너무 보고 싶고 감사했습니다. 석유공학 연구실의 판상이형, 동건이형, 선영이, 효진이, 록상이, 비룡이 물리탐사공학연구실 지호형, 휘경이형, 진우형, 연진이, 민영이, 승재, 보람이 너무 감사합니다. 친환경실험실 병수형, 정우, 영록이, 창호 고맙습니다. 마지막으로 암석역학실험실 영목이, 기호, 홍주 너무 좋은 추억 많이 만들어줘서 감사합니다.

마지막으로 저에게 항상 걱정해주시고 챙겨주시는 어머니 감사하고 사랑합니다. 항상 좋은 말씀 해주시는 아버지 정말 감사합니다. 그리고 항상 뒤에서 저를 응원해주는 동생 진심으로 감사합니다.

한정된 지면으로 인하여 언급하지 못했던 지난 2년간 만났던 모든 분들 건강하시고 행복하시길 정말 진심으로 기원합니다. 감사합니다.



참고문헌

- 국방부, 2002. 사격장 토양오염 조사 및 오염확산 방지대책 연구, 국방부
- 권오법 1997. 토양오염 실태와 문제점 및 개선방안. *환경과 생명*, 14, pp134-149
- 권현호, 남광수, 2007. *광해방지공학*. 동화기술
- 김태현 등, 2008. 폐알칼리망간전지로부터 기능성 복합소재 제조. *한국자원리싸이클링학회지*, 17(1), pp.66-72
- 김효식, 이상일, 2008. 사격장 납 오염토양 복원을 위한 토양세척시 HCl과 EDTA의 영향 연구. *한국지하수토양환경학회지*, 13(1), pp.60-66
- 안재우, 안효진, 2011. 페리튬이온전지 양극활물질에서 유기산을 이용한 코발트 및 리튬의 화학적 침출. *한국자원리싸이클링학회지*, 20(4), pp.65-70
- 오종민, 배재근, 1997. *토양오염학*. 신광문화사
- 이준호, 박갑성, 2010. 다양한 추출용매를 이용한 중금속 오염 사격장 토양세척 비교. *자원환경지질*, 43(2), pp.123-136
- 이상환 등, 2008. 토양세척법에 의한 중금속오염 폐탄처리장 토양의 정화 : 세척액의 선정. *한국지하수토양환경학회지*, 13(2), pp.44-53
- 이인화, 설명수, 2010. 토양세척법에 의한 클레이사격장 납 오염토양의 정화에 관한 연구. *한국지하수토양환경학회지*, 15(5), pp.23~31
- 이종득 등, 2011. 폐광산 주변 토양 내 중금속의 연속추출법과 토양오염공정시험기준에 대한 비교연구. *한국지하수토양환경학회지*, 16(6), pp.95-105

- 이진아 등, 2011. 연료전지용 막전극접합체의 막분리 및 염산에 의한 백금과 루테튬의 침출에 관한연구. *한국자원리싸이클링학회지*, 21(3), pp.15-20
- 이홍균 등, 2009. 유/무기산 혼합용출제를 이용한 중금속(카드뮴, 구리)오염토양 처리공법(Soil washing/flushing)개선에 대한 연구. *한국지하수토양환경학회지*, 14(2), pp.17~25
- 정명채, 1994. 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구. *Econ, Environ. Geol*, 27(5), pp.469-477
- 환경부, 2002. *토양복원 기술 및 사례집*, 환경부
- Riyad J. Abumaizer & Edward H. Smith, Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials*, 70, pp.71-86
- G. Dermont, et al., 2010. Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique. *Science of the Total Environment*, 408, pp.1199-1211
- G, Dermont. M, Bergeron, G, Mercier. & M, Richer-Lafleche. 2008. Soil washing for metal removal : A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152, pp.1-31
- L. Di Palma, R. Mecozzi, Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. *Journal of Hazardous Materials*, 147, pp768-775
- Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group Metal in Soils Work Team, 1997. *Technical and Regulatory Guidelines for Soil Washing*, Interstate Technology and Regulatory Cooperation
- Maja Pocięcha & Domen Lestan, 2010. Using electrocoagulation for metal and chelant separation from washing solution after EDTA leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, 174, pp.670-678
- Robert W. Peters, 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66, pp.151-210

Masami Tsunekawa. et al., 2005. Jig separation of plastics from scrapped copy machines. *Int. J. Miner. Process*, 76, pp.67-74

B, A, Wills. & T, J, Napier-Munn. 1979. *Mineral Processing Technology*. B.H

Zhitong Yao. et al., 2012. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences*, 16, pp.722-729

